

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

プラズマ処理容器内部材

技術分野

【0001】

本発明は、プラズマ処理容器内部材に関し、特にハロゲン元素を含むプロセスガスのプラズマ雰囲気が形成されたプラズマ処理容器内で用いられる、たとえば、デポシールド、排気プレート、フォーカスリング、電極板、静電チャック、処理容器内壁材などのプラズマ処理容器内部材に関する。

従来の技術

【0002】

半導体および液晶デバイスなどの製造プロセスでは、プラズマを用いたプラズマ処理が多用されているが、このようなプラズマ処理においては、処理容器内で C_4F_8 や NF_3 のような弗化物、 BCl_3 や $SnCl_4$ などの塩化物、 HB の如き臭化物をはじめとするハロゲン元素を含むガスを使用するため、処理容器内部材が著しく腐食損耗するという問題がある。したがって、たとえば、デポシールド、排気プレート、フォーカスリング、電極板、静電チャック、処理容器内壁などのプラズマ処理容器内部材には、耐プラズマ性が強く要求される。

【0003】

これに対して、このようなプラズマ処理容器内部材として、 Al 、 Al 合金、 Al 酸化物、石英等からなる基材の表面に、 Al_2O_3 や Y_2O_3 などの耐食性の高い溶射被膜を形成して、処理容器内部材の耐プラズマ性能を向上する技術が提案されている(例えば、特許文献1参照)。また、基材と溶射被膜との間には、さらに陽極酸化被膜が形成されることもある。そして、溶射被膜との密着性を向上させるため、基材または陽極酸化被膜の表面をブラスト処理等により意図的に粗し、アンカー効果を期待して、溶射被膜の剥がれを防止するようにしている。

【0004】

上述のプラズマエッチング処理装置の場合、腐食性の高いハロゲン元素を含むプロセスガスを使用することに加え、処理容器内に付着した反応生成物を除去するため、純水、弗素系溶剤、あるいはアセトンなどの有機溶剤などの洗浄液によりクリーニングを定期的実施するため、基材と溶射被膜との間、または基材と陽極酸化被膜との間に、プロセスガスやクリーニングのための洗浄液が侵入し、そのガスや洗浄液と反応して、基材表面に腐食生成物が発生し、その結果、溶射被膜が剥離するという問題があった。

【0005】

すなわち、図21Aに示すように、プラズマ処理容器内部材100において、A1等の基材101上の溶射被膜（トップコート層）102の表面には、CFポリマーなどの反応生成物103が堆積するが、この反応生成物は、図21A～21Dの（b）に示すように所定の洗浄液104に浸漬するなどして、定期または不定期に除去するようにしている。すると、図21Cに示すように、溶射被膜102の貫通気孔、溶射被膜102との境界部、あるいはプラズマやガス等により損傷した部位より、プロセスガス、洗浄液、あるいは反応生成物と反応した液が侵入し、基材101の表面に到達する。それによって、基材101の表面に腐食生成物が生成される、あるいはアンカー効果を得るために基材表面に形成されていた凹凸が平滑化され、アンカー効果が失われることにより、図21Dに示すように、溶射被膜102に基材101から剥離する部分105が生じるものと考えられる。

【0006】

一方、上述のような Al_2O_3 や Y_2O_3 は、空気中の水分との反応性が高いため、プラズマ処理容器の内壁材等として用いられる場合には、処理容器である真空チャンバを大気開放したときや真空チャンバをウェットクリーニングするときに水分を大量に取り込む可能性を有している。そして、このように水分を大量に取り込むと、プロセス中に真空チャンパ内が高温になったり、プラズマ放電したりすることによって、真空チャンパ内壁から水分が脱離し、チャンパ内壁や堆積物と化学反応してパーティクルが生成されたり、真空引き時間が長くなったり、異常放電が発生したり、成膜特性が悪くなるなどの悪影響を及ぼすといった大きな欠点がある。

【0007】

これに対して特許文献2には、真空引きの際に、プラズマを生成させて、そのプラズマをチャンパ内壁面に接触させて、その温度を上昇させ、付着した水分子を気化させて短時間で真空引きする方法が開示されている。また、特許文献3には、真空チャンパの蓋部材にヒータを設け、プラズマ処理時にヒータを制御して真空チャンパの内壁の温度を常に所定温度以上に保って、真空チャンパの内壁に吸着された水分や有機物の量を低減させるとともに、吸着された水分や有機物を速やかに蒸発させる技術が開示されている。さらに、特許文献4、5には、真空チャンパの内壁に着脱可能なシールドを設け、付着した汚染物に吸着される水分等の影響により真空到達時間が所定値を超えた場合にシールド部材の清掃交換を指示する技術が開示されている。

【0008】

しかしながら、特許文献2～5の技術は、いずれも水分が吸着されてからの対応であるため、その効果は限定的であり、根本的な解決には至っていないのが現状である。

【0009】

【特許文献1】特開平8-339895号公報(第3頁、第2図)

【特許文献2】特開平8-181117号公報

【特許文献3】特開平11-54484号公報

【特許文献4】特開平11-54487号公報

【特許文献5】特開2002-124503号公報

発明の開示

【0010】

本発明は、このような従来技術が有する課題に鑑みて成されたものであり、その目的は、トップコート層として形成した溶射被膜の剥がれを抑制することができる、新規かつ改良されたプラズマ処理容器内部材を提供することにある。

【0011】

また、他の目的は、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を提供することにある。

【0012】

上記課題を解決するため、本発明の第1の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0013】

本発明の第2の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを

特徴とするプラズマ処理容器内部材を提供する。

【0014】

上記本発明の第1および第2の観点において、前記樹脂としては、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択されたものが好適である。

【0015】

本発明の第3の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0016】

本発明の第4の観点では、基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【0017】

上記本発明の第3および第4の観点において、前記封孔処理は、から選択されたものを用いて行うことが好ましい。

【0018】

上記本発明の第1から第4の観点において、前記セラミックスとしては、B₄C、MgO、Al₂O₃、SiC、Si₃N₄、SiO₂、CaF₂、Cr₂O₃、Y₂O₃、YF₃、ZrO₂、TaO₂、CeO₂、Ce₂O₃、CeF₃およびNd₂O₃からなる群から選択された少なくとも1種を好適に用いることができる。

【0019】

本発明の第5の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、Ce

およびNdからなる群から選択された元素を含むセラミックスからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0020】

上記本発明の第5の観点において、前記バリアコート層として、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスを好適に用いることができる。また、前記バリアコート層としては、少なくともその一部が樹脂によって封孔処理された溶射被膜を用いることができ、前記樹脂としては、 SI 、 $PTFE$ 、 PI 、 PAI 、 PEI 、 PBI 、および PFA からなる群から選択されたものが好適である。あるいは、前記バリアコート層としては、少なくともその一部がゾルゲル法によって封孔処理された溶射被膜を用いることもでき、前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行うことが好ましい。

【0021】

本発明の第6の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、前記基材と前記主層との間に形成されたエンジニアリングプラスチックからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0022】

上記本発明の第6の観点において、前記エンジニアリングプラスチックとして、 $PTFE$ 、 PI 、 PAI 、 PEI 、 PBI 、 PFA 、 PPS 、 POM の群から選択されるプラスチックを好適に用いることができる。

【0023】

上記本発明の第5および第6の観点において、前記主層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスを好適に用いることができる。

【0024】

本発明の第7の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなり、前記被膜の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水化处理されていることを特徴とする、プラズマ処

理容器内部材を提供する。

【0025】

本発明の第8の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0026】

上記本発明の第7および第8の観点において、前記被膜としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記被膜を構成するセラミックスとしては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることが好適である。

【0027】

本発明の第9の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、セラミックスの溶射で形成された第2のセラミックス層とを有し、前記第1セラミックス層の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0028】

上記本発明の第9の観点において、前記第1セラミックス層としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記第1セラミックス層を構成するセラミックスとしては、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることが好適である。さらに、前記第2セラミックス層を構成するセラミックスとしては、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種が好適である。

【0029】

本発明の第10の観点では、基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物からなる水酸化物層を有することを特徴と

する、プラズマ処理容器内部材を提供する。

【0030】

上記本発明の第10の観点において、前記水酸化物層としては、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜を用いることができる。また、前記水酸化物層を構成する水酸化物としては、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることが好適である。さらに、前記水酸化物層は少なくともその一部が封孔処理されていてもよい。

【0031】

上記本発明の第1～第10の観点において、前記基材と前記被膜との間に、陽極酸化被膜を有していてもよく、この場合には前記陽極酸化被膜は、金属塩水溶液により封孔処理されていることが好ましい。

【0032】

本発明の第11の観点では、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックス焼結体からなり、その少なくとも一部が蒸気または高温水によって水化处理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材を提供する。この場合に、前記セラミックス焼結体は、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたセラミックスを水化处理したものが好ましい。

【0033】

本発明の第12の観点では、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含むセラミックス焼結体からなることを特徴とするプラズマ処理容器内部材を提供する。この場合に、前記セラミックス焼結体に含まれる水酸化物は、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることが好ましい。

図面の簡単な説明

【0034】

【図1】本発明の実施の形態に係るプラズマ処理容器内部材が搭載されるプラズマエッチング装置を示す縦断面図。

【図2】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第1の例の層構成を示す断面図。

【図3】図2の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図4A～4C】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第2の例の層構成を示す断面図。

【図5】図4A～4Cの構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図6A、6B】本発明の第1の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の

第3の例の層構成を示す断面図。

【図7】図6A、6Bの構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図8】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第1の例の層構成を示す断面図。

【図9A、9B】 Y_2O_3 被膜に水処理を行った場合と行わない場合とでX線解析パターンを比較して示す図。

【図10】 Y_2O_3 被膜に水処理を行った場合と行わない場合とでIPAの吸着を比較して示す図。

【図11A～11C】 Y_2O_3 被膜に水処理を行った場合と行わない場合とで樹脂の浸透を比較して示す図。

【図12A、12B】水処理前と処理後の層状態を比較して示す走査型電子顕微鏡写真。

【図13】図8の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図14A、14B】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第2の例の層構成を示す断面図。

【図15】図14A、14Bの構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図16】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図17】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図18】本発明の第2の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材の第3の例の層構成を示す断面図。

【図19】図16の構成に陽極酸化被膜を加えた例を示す断面図。

【図20】本発明の第3の実施形態に係るプラズマ処理容器内部材を示す模式図。

【図21A～21D】従来のプラズマ処理容器内部材において、溶射被膜(トップコート層)の剥がれる状態を模式的に示す図。

発明を実施するための最良の形態

【0035】

以下、本発明の実施の形態について詳細に説明する。

図1は、本発明の対象となるプラズマ処理容器内部材を有するプラズマ処理装置であるプラズマエッチング処理装置の一例を示す縦断面図である。図中2は処理容器をなす真空チャンバであり、アルミニウムなどの導電性材料により

気密構造をなすように形成されており、真空チャンバ2は保安接地されている。また、真空チャンバ2の内面には、円筒形状のデポシールド2aが配置され、内面がプラズマにより損傷されるのを防止する。そして、真空チャンバ2内には、上部電極を兼用するガスシャワーヘッド3と、下部電極を兼用する載置台4とが対向して設けられており、底面には、たとえばターボ分子ポンプやドライポンプなどからなる真空排気手段21と連通する真空排気路としての排気管22が接続される。また、真空チャンバ2の側壁部には、被処理体たとえば半導体ウエハWを搬入出するための開口部23が形成され、ゲートバルブGにより開閉自在とされている。この側壁部の外方には、開口部23を上下に挟む位置に、たとえば夫々リング状をなす永久磁石24、25が設けられている。

【0036】

ガスシャワーヘッド3は、載置台4上の被処理体Wに対向する位置に多数の孔部31が形成され、上部のガス供給管32から送られる流量制御または圧力制御されたプロセスガスを、当該孔部31を介して被処理体Wの表面へ均一に供給するように構成されている。

【0037】

ガスシャワーヘッド3の下方に約5mm～150mmの間隔で離間して設けられる載置台4は、たとえば表面がアルマイト処理されたアルミニウムなどからなり、真空チャンバ2に対して絶縁部材41aにより絶縁された円柱状の本体部41と、この本体部41の上面に設けられた静電チャック42と、この静電チャック42の周囲を囲む環状のフォーカスリング43と、このフォーカスリング43と本体部41との間に設けられた環状の絶縁部材である絶縁リング43aとを備えた構成とされている。なお、フォーカスリング43は、プロセスに応じて絶縁性または導電性の材料が選択され、反応性イオンを閉じ込めるまたは拡散させるように作用する。

【0038】

載置台4のたとえば本体部41には、コンデンサC1およびコイルL1を介して高周波電源40が接続され、たとえば13.56MHz～100MHzの高周波電力が印加される。

【0039】

また、載置台4の内部には、冷却ジャケット等の温度調整手段55aと、たとえばHeガスを被処理体Wの裏面に供給する熱伝達ガス供給手段55bと、がそれぞれ設けられ、これら温度調整手段55aと熱伝達ガス供給手段55bとを能動化することによって、載置台4上に保持された被処理体Wの処理面温

度を所望の値に設定することができる。温度調整手段 5 5 a は、冷媒を冷却ジャケットを介して循環させるための導入管 5 6 および排出管 5 7 を有し、適当な温度に調整された冷媒が、導入管 5 6 によって冷却ジャケット内に供給され、熱交換後の冷媒が、排出管 5 7 によって外部に排出される。

【0040】

載置台 4 と真空チャンバ 2 との間であり、載置台 4 表面よりも下側には、複数の排気孔が穿設されたリング状の排気プレート 4 4 が、載置台 4 を囲むように配置される。この排気プレート 4 4 により、排気流の流れが整えられるとともに、載置台 4 とガスシャワーヘッド 3 との間にプラズマが最適に閉じ込められる。さらに、載置台 4 の内部には、外部の図示しない搬送アームとの間で被処理体 W の受け渡しを行うための昇降部材である昇降ピン 5 1 が複数たとえば 3 本（2 本のみ図示）突没自在に設けられ、この昇降ピン 5 1 は連結部材 5 2 を介して駆動機構 5 3 により昇降できるように構成されている。5 4 は昇降ピン 5 1 の貫通孔と大気側との間の気密を保持するベローズである。

【0041】

このようなプラズマエッチング処理装置においては、まず、ゲートバルブ G および開口部 2 3 を介して被処理体 W を真空チャンバ 2 内に搬入し、静電チャック 4 2 上に載置し、ゲートバルブ G を閉じた後、真空排気手段 2 1 により排気管 2 2 を介して真空チャンバ 2 内を所定の真空度に排気する。そして、真空チャンバ 2 内にプロセスガスを供給するとともに、直流電源 4 7 からチャック電極 4 6 に直流電圧を印加して、被処理体 W を静電チャック 4 2 によって静電吸着させ、この状態で高周波電源 4 0 から載置台 4 の本体部 4 1 に所定周波数の高周波電力を印加し、これにより、ガスシャワーヘッド 3 と載置台 4 との間に高周波電界を発生させ、プロセスガスをプラズマ化して、静電チャック 4 2 上の被処理体 W にエッチング処理を施す。

【0042】

プロセスガスとしては C_4F_8 や NF_3 のような弗化物、 BCl_3 や $SnCl_4$ などの塩化物、 HBr の如き臭化物をはじめとするハロゲン元素を含むガスを使用する。このため、真空チャンバ 2 内は極めて強い腐食環境となり、例えば、デポシールド 2 a、排気プレート 4 4、フォーカスリング 4 3、シャワーヘッド 3、載置台 4、静電チャック 4 2、さらには真空チャンバ 2 の内壁材などの真空チャンバ 2 内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材には、耐プラズマ性が強く要求される。

【0043】

以下、本発明の対象である処理容器内部材について詳細に説明する。

(1) 第1の実施形態

このような処理容器内部材として基材の上に溶射被膜を形成したものをを用いた場合、従来、溶射被膜の剥がれが生じていたが、本発明者らの検討結果によれば、プラズマ処理容器内部材の溶射被膜の剥がれは、溶射被膜の貫通気孔（微細孔）、溶射被膜との境界部、あるいは、プラズマやガス等により損傷した部位などから、プロセスガスや洗浄液が侵入し基材に到達して、基材表面が腐食することにより発生することに想到した。

【0044】

すなわち、フッ化物を含むプロセスガスを用いてプラズマ処理を施した処理容器内の部材を準備し、溶射被膜との境界面（基材表面）を分析すると、その部分においてF（フッ素）を確認することができ、このことから、このFが水分（OH）と反応してHF化することによって、基材表面が腐食変化（腐食生成物が発生）して、溶射被膜の剥離に至ったものと推測される。

【0045】

したがって、溶射被膜との境界面すなわち基材表面が、プロセスガスまたは洗浄液に曝されないことが重要である。

【0046】

このような知見に基づき、第1の実施形態では、図1におけるデポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材などの真空チャンバ2内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材において、溶射被膜の表面から基材までのいずれかの位置に、プロセスガスまたは洗浄液に曝されても腐食され難く、ガスまたは洗浄液が基材表面に到達することを防止することができる、バリア機能を有する部分を形成するようにした。

【0047】

このような耐腐食性に優れる材料によりバリア機能を有する部分を形成することによって、溶射被膜の貫通気孔（微細孔）を通して侵入するガスまたは洗浄液に対して、基材の表面を保護することが可能である。また、バリア機能を有する部分を基材と接するようにすれば、その材料として高い密着性を有するものを選択することによって、バリア機能を有する部分と基材の表面との境界面からのプロセスガスまたは洗浄液の侵入に対して基材表面を保護することが可能である。

【0048】

以下、第1の実施形態における具体的な構成について詳述する。

まず、第1の例に係るプラズマ処理容器内部材は、図2に示すように、基本的に、基材71と、その表面に形成された被膜72とからなる。被膜72は、溶射によって形成された主層73と、基材71と主層との間のプロセスガスまたは洗浄液に曝されても腐食し難いバリア機能を有するバリアコート層74とを有している。

【0049】

上記被膜72の施工対象となる基材71としては、ステンレス鋼（SUS）を含む各種の鋼、AlおよびAl合金、WおよびW合金、TiおよびTi合金、MoおよびMo合金、炭素ならびに酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、および炭素質材料などが好適に用いられる。

【0050】

バリアコート層74の材質としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスであることが好ましく、より具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。例えばトーカロ株式会社製の「CDC-ZAC」、「スーパーZAC」などを適用することができる。「CDC-ZAC」は、 Cr_2O_3 を主成分とする複合セラミックスであり、無気孔、高硬度、高密着力などの性質を有している。一方、「スーパーZAC」は、 SiO_2 と Cr_2O_3 を主成分とする複合セラミックスであり、無気孔、高硬度、高密着力に加え、耐熱性と耐摩耗性に優れる。このバリアコート層74は溶射法により形成することが好ましい。溶射法は、燃焼ガス、電気等の熱源により溶融した原料を母材に吹き付け皮膜を形成する方法である。また、バリア層74は、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。PVD法とは、イオンプレーティング法により、各種セラミック膜を低温でコーティングする方法であり、一方、CVD法は、熱化学的蒸着法により、高温で単層または多層コーティングする方法である。また、浸漬法は、各種材料を樹脂溶液に浸漬した後、熱処理を施す方法であり、塗布法は、各種材料に樹脂溶液を塗布後、所定温度で熱処理する方法である。バリアコート層74の厚さは50～100 μm であることが好ましい。

【0051】

この場合に、バリアコート層 7 4 の少なくとも一部分、例えば基材 7 1 との接合面側または全体に、樹脂を用いた封孔処理を施すのがよい。その際の樹脂としては、S I、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA の群から選択されるものが好ましい。すなわち、セラミックスからなるバリアコート層 7 4 を上述した溶射法等で形成する場合、貫通気孔（微細孔）を有する多孔質で構成されるが、その多孔質層の少なくとも一部分の微細孔を、樹脂で封孔することにより、溶射被膜である主層 7 3 の微細孔を通して侵入するガスまたは洗浄液を阻止する効果が高まり、基材 7 1 を有効に保護することができる。

【0052】

なお、S I はシリコン、PTFE はポリテトラフルオロエチレン、PI はポリイミド、PAI はポリアミドイミド、PEI はポリエーテルイミド、PBI はポリベンゾイミダゾール、PFA はパーフルオロアルコキシアルカンを意味する。

【0053】

封孔処理は、ゾルゲル法で行うこともできる。ゾルゲル法による封孔処理は、セラミックスを有機溶剤に分散させたゾル（コロイド溶液）で封孔した後、加熱によるゲル化させることにより行う。これにより、セラミックスによる封孔が実現され、バリア効果を向上させることができる。この場合の封孔処理は、周期律表第 3 a 族に属する元素から選択されたものを用いることが好ましい。その中でも、耐食性の高い Y_2O_3 が好ましい。

【0054】

また、バリアコート層 7 4 の他の材質としては、エンジニアリングプラスチックを好適に用いることができる。具体的には、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS、POM の群から選択される樹脂であることが好ましく、たとえばデュポン株式会社製の「テフロン（登録商標）」（PTFE）などを適用することができる。これらの樹脂は、密着性に優れるうえ、耐薬品性に優れ、クリーニング時の洗浄液にも十分に耐え得る。

【0055】

なお、PTFE はポリテトラフルオロエチレン、PI はポリイミド、PAI はポリアミドイミド、PEI はポリエーテルイミド、PBI はポリベンゾイミダゾール、PFA はパーフルオロアルコキシアルカン、PPS はポリフェニレンサルファイド、POM はポリアセタールを意味する。

【0056】

さらに、基材 7 1 とバリアコート層 7 4 との間に図 3 に示すように陽極酸化

被膜75を形成するようにしてもよい。この場合において、磷酸、クロム酸、リン酸、硝酸、ギ酸、またはスルホン酸などの有機酸による陽極酸化被膜を形成することによって、硫酸による陽極酸化処理の場合と比べ耐腐食性に優れる酸化被膜を形成して、プロセスガスや洗浄液による腐食をより一層抑制することができ、好ましい。陽極酸化被膜75の膜厚は、10～200 μm であることが好ましい。

【0057】

このように、基材71とバリアコート層74との間に陽極酸化被膜75を形成する場合、陽極酸化被膜75の微細孔を封孔することによって、耐食性を格段に向上させることができる。この場合に、Niなどの金属塩を含む熱水に材料を浸漬し、酸化被膜の微細孔において、金属塩水溶液が加水分解して、水酸化物が沈殿することによって封孔する、金属塩封孔などを適用することができる。また、バリアコート層74の封孔処理に用いた樹脂(SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFAの群から選択される)を用いて、陽極酸化被膜75の微細孔を封孔処理を行っても同様の効果が期待できる。

【0058】

また、基材71の表面に形成する陽極酸化被膜75として、多孔質セラミックス層を有する陽極酸化被膜(KEPLA-COAT:登録商標)を用いてもよい。

【0059】

なお、この陽極酸化被膜(KEPLA-COAT)は、陽極として基材をアルカリ系有機電解液に浸漬し、酸素プラズマをこのアルカリ系有機電解液の中で放電することにより形成するものである。

【0060】

溶射被膜である主層73は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むことが好ましく、具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。この場合において、主層73の膜厚は、10 μm ～500 μm であることが好ましい。

【0061】

このような構造のプラズマ容器内部材を製造するに際しては、まず、基材71の表面に、 Al_2O_3 、 SiC または砂等の粒子を吹き付けるブラスト処理を

施し、微視的に表面が凹凸形状となるようにして、その上に形成するバリアコート層 7 4 や陽極酸化被膜 7 5 との密着性を高めるのがより。また、表面を凹凸にする手法として、上記のブラスト処理に限定されず、たとえば、所定の薬液に浸すことによって表面をエッチングするようにしてもよい。

【0062】

次に、基材 7 1 に直接または陽極酸化被膜 7 5 を介して、上述のバリアコート層 7 4 を、溶射法等、上記適宜の方法で形成する。必要に応じて上述したような封孔処理を行う。封孔処理に際しては、上記の樹脂やセラミックスのゾルをバリアコート層 7 4 の表面に塗布するか、あるいは、バリアコート層 7 4 をともなった基材 7 1 を樹脂封孔剤またはセラミックスのゾル中に浸漬させる。セラミックスのゾルで封孔した場合には、その後加熱してゲル化させる。

【0063】

バリアコート層 7 4 を形成した後、引き続き、その上に、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも 1 種のセラミックスからなる溶射被膜である主層 7 3 を形成する。また、バリアコート層 7 4 は密着性に優れるものが選択されるが、主層 7 3 との密着性をより一層良くするため、バリアコート層 7 4 の表面にブラスト処理などを施すようにしてもよい。

【0064】

以上のように、この例では、ハロゲン元素を含むプロセスガスまたは洗浄液に対して耐腐食性に優れる材料からなるバリアコート層 7 4 を、溶射被膜である主層 7 3 と基材 7 1 との間に形成し、基材 7 1 の表面が、プロセスガス（ハロゲン元素）または洗浄液に曝されないように構成したので、基材 7 1 の表面に腐食生成物が発生することによって、基材 7 1 上の溶射被膜 7 2 が剥がれるといった問題を解消することができる。

【0065】

次に、第 2 の例について説明する。

第 2 の例では、図 4 A、4 B、4 C に示すように、基材 7 1 の表面に、セラミックスの溶射により被膜 7 6 を形成し、被膜 7 6 の少なくとも一部分に封孔処理部 7 6 a を形成するようにしている。図 4 A の例では、被膜 7 6 の基材 7 1 側に封孔処理部 7 6 a を形成しており、図 4 B の例では、被膜 7 6 の表面側に封孔処理部 7 6 a を形成しており、図 4 C の例では、被膜 7 6 の全体を封孔処理部 7 6 a としている。

【0066】

被膜76は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むものであり、具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラクスが好適である。この場合において、被膜76の膜厚は、 $50\sim300\mu m$ であることが好ましい。なお、基材71としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0067】

封孔処理部76aは、上述した第1の例のパリア層74に施したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部76aを設けることにより、溶射被膜である被膜76の微細孔を通して侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材71を十分に保護することができる。この封孔処理部76aは、このような基材71へのガスまたは洗浄液の到達を阻止するためのものであるから、上記図4A～4Cのいずれでもその効果を発揮することができる。ただし、図4Aに示すように、被膜76の基材71側に封孔処理部76aを形成するのが望ましい。すなわち、溶射被膜に封孔処理を施した処理容器内部材を、高真空領域（例えば、 $13.3Pa$ ）で高周波電力を印加してなるプラズマ雰囲気を用いると、封孔剤中の希釈有機溶媒（例えば、酢酸エチル）が蒸発したり、プラズマやプロセスガスなどによって封孔剤が腐食するなどして、溶射被膜中に再び気孔（微細孔）が形成されることがある。この気孔によって、処理容器内部剤の表面状態（温度や生成物の付着状態など）が経時的に変化して、処理容器内のプロセスに悪影響を及ぼす可能性がある。したがって、図4Aのように、被膜76の表面側に封孔処理を施さないようにすれば、被膜76の表面改質を抑制してプロセスを安定的に実施することができる。なお、封孔処理部76aは、上記図4A～4Cに示した位置に限らず、例えば、被膜76の中間位置に形成してもよい。封孔処理部76aの厚さは、 $50\sim100\mu m$ であることが好ましい。

【0068】

この例においても、図5に示すように、基材71と被膜76との間に、上述した第1の例と全く同様の陽極酸化被膜75を形成するようにしてもよい。また、この場合にも、この陽極酸化被膜75を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

る。

【0069】

次に、第3の例について説明する。

第3の例では、図6A、6Bに示すように、基材71の表面に、セラミックスの溶射により被膜77を形成し、被膜77を、第1のセラミックス層78と第2のセラミックス層79の2層構造とし、その少なくとも一方の少なくとも一部分に封孔処理部を形成するようにしている。図6Aの例では、表面側の第1のセラミックス層78に封孔処理部78aを形成しており、図6Bでは、基材71側の第2のセラミックス層79に封孔処理部79aを形成している。

【0070】

被膜77を構成する第1のセラミックス層78および第2のセラミックス層79は、いずれもB、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むものであり、具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。この場合において、被膜77の膜厚は、 $50\sim300\mu m$ であることが好ましい。なお、基材71としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0071】

封孔処理部78a、79aは、上述した第1の例のバリア層74に施したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部78a、79aを設けることにより、溶射被膜である第1および第2のセラミックス層78、79の微細孔を通して侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材71を十分に保護することができる。この封孔処理部78a、79aは、このように基材71へのガスまたは洗浄液の到達を阻止するためのものであるから、その機能を発揮できる限りこれら封孔処理部78a、79aの位置は限定されず、また層全体を封孔処理部としてもよい。また、第1および第2のセラミックス層78、79の両方に封孔処理部を形成してもよい。封孔処理部78a、79aの厚さは $50\sim100\mu m$ であることが好ましい。

【0072】

このように、基材71上に形成する被膜77を2層構造にすることにより、要求される耐食性およびバリア性に応じて、これら2層の材料を適宜設定する

ことができ、所望の位置に封孔処理を施すことにより、極めて自由度の高い適用が可能となる。例えば、表面側の第1のセラミックス層78として Y_2O_3 を用い、基材71側の第2のセラミックス層79として YF_3 または Al_2O_3 を用い、第2のセラミックス層79の少なくとも一部に封孔処理を施せば、耐食性およびバリア性を極めて高いものとすることができる。

【0073】

この例においても、図7に示すように、基材71と被膜77との間に、上述した第1の例と全く同様の陽極酸化被膜75を形成するようにしてもよい。また、この場合にも、この陽極酸化被膜75を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

【0074】

以上のことを確認するために、Al合金の基材上に Y_2O_3 の溶射被膜を形成した試料①と、Al合金の基材上に樹脂（PTFE）のバリアコート層を介して Y_2O_3 の溶射被膜を形成した試料②と、Al合金の基材上に Y_2O_3 の溶射被膜を形成してその一部分を樹脂により封孔処理した試料③と、をそれぞれ準備し、各資料①～③の表面にフッ酸（HF）溶液を滴下して、プラズマ環境下に置いたときの溶射被膜の表面状態を比較した。より具体的に説明すると、各資料表面に、38%濃度のフッ酸溶液を10 μ L滴下し、50℃で3時間加熱した後、試料をCF系ガスのプラズマ雰囲気中に3分間放置した。その結果、溶射被膜の剥がれ対策が施されていない試料①は、表面全体にクラックが発生したのに対し、基材と溶射被膜との間にバリアコート層を形成した試料②と、溶射被膜の一部分を樹脂により封孔処理を施した試料③は、クラックも無く、プロセスガスや洗浄液の侵入を防いで、基材表面が保護されていることがわかった。

【0075】

（2）第2の実施形態

プラズマ処理容器の壁材や他のプラズマ処理容器内部材に Al_2O_3 や Y_2O_3 を用いる場合には、空気中の水分との反応性が高いため、処理容器である真空チャンバを大気開放したときや真空チャンバをウェットクリーニングするときに水分を大量に取り込み、種々の問題を生じるが、本発明者らの検討結果によれば、 Y_2O_3 等の周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水処理を施すことにより、またはこれら元素を含む水酸化物を形成することにより、このような不都合が解消されることを知見した。

【0076】

このような知見に基づき、第2の実施形態では、図1におけるデポシールド2a、排気プレート44、フォーカスリング43、シャワーヘッド3、載置台4、静電チャック42、さらには真空チャンバ2の内壁材などの真空チャンバ2内の部材すなわちプラズマ処理容器内部材において、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水化处理を施した部分を形成する、あるいは、少なくともその一部分をその元素を含む水酸化物にするようにした。

【0077】

このようにすることにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができるので、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を得ることができる。

【0078】

まず、第1の例では、図8に示すように基材81の上に、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスからなる被膜82を形成し、例えば、少なくともその表面部分に水化处理部82aを形成する。

【0079】

基材81としては、上記基材71と同様、ステンレス鋼（SUS）を含む各種の鋼、AlおよびAl合金、WおよびW合金、TiおよびTi合金、MoおよびMo合金、炭素ならびに酸化物系、非酸化物系セラミックス焼結体、および炭素質材料などが好適に用いられる。

【0080】

被膜82は、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスで構成されていけばよいが、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましい。また、これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、その中でも、従来から多用され、高い耐食性を有することから、 Y_2O_3 が特に好ましい。

【0081】

この被膜82は、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。

【0082】

水化处理部82aは、例えば、被膜82を水蒸気または高温の水と反応させることにより水化反応を生じさせることにより形成することができる。セラミックスとして Y_2O_3 を用いた場合には以下の(1)式のような反応が生じる。 $Y_2O_3 + H_2O \rightarrow Y_2O_3 \cdot (H_2O)_n \rightarrow 2(YOOH) \rightarrow Y(OH)_3 \cdots (1)$

ただし、上記（１）式は価数を考慮していない。

この（１）式に示すように、水化处理により、最終的にＹの水酸化物が形成される。他の周期律表第３a族に属する元素の場合も、ほぼ同様な反応によってこのような水酸化物を形成する。このような水酸化物としてはＹ（OH）₃、Ce（OH）₃、Nd（OH）₃が好ましい。

【0083】

このことを確認するために、基材上にＹ₂O₃の溶射被膜を形成した試料を準備し、80℃の高温水に150時間浸漬して水化处理を行った後、室温にて乾燥したものと、このような処理を行わなかったものについてX線回折測定を行った。その結果、図9A、9Bに示すように、水化处理を行った試料のみにＹ（OH）₃が認められ、水化处理により水酸化物が形成されることが確認された。

【0084】

周期律表第３a族に属する元素の水酸化物は、極めて安定であり、化学的に吸着した水が脱離しにくく、かつ水を吸着し難いという特性を有しており、水化处理によりこのような水酸化物を形成することで、プロセス中における水分による不都合を回避することができる。

【0085】

このような水化处理による効果を確認するために、基材の上にＹ₂O₃溶射被膜を200μm程度形成し、沸騰水にて3時間処理した試料と処理しなかった試料とを準備し、この両者にIPAを吹き付けた。なお、IPAは水よりも吸着性が高く、したがって、IPA吹き付けは加速試験となる。この試験の結果、図10に示すように水化处理していないものはIPAが吸着したが、水化处理したものは全く吸着しなかった。このことから水化处理により吸水が極めて生じ難くなることが確認された。

【0086】

次に、上と同様に基材の上にＹ₂O₃溶射被膜を200μm程度形成し、沸騰水にて3時間処理した試料と処理しなかった試料とを準備し、これらの上に樹脂を塗布した後、切断して断面を確認した。その結果、図11A、11Bに示すように、表面状態は両者で差がないのにもかかわらず、「処理無し」の場合には被膜が全体的に透明であり全体に樹脂が浸透していたことが認められるのに対し、「処理有り」の場合には表層わずかな部分のみが透明であり、内部は白くなっており、樹脂がほとんど浸透していないことが確認された。すなわち、水化处理を行うことにより、疎水性となったことが判明した。また、図11Cに示すように水化処理後20μm程度除去するとその部分は透明になっており、

水化处理を行った表層の $20\mu\text{m}$ 程度を除去することにより、疎水性が低下することが確認された。

【0087】

なお、 H_2O が Y_2O_3 表面に及ぼす影響については、Langmuir, Vol. 16, No. 17, 2000の6937-6947頁に記載された黒田らの「Specific Adsorption Behavior of Water on a Y_2O_3 Surface」という論文に詳しい。

【0088】

以下、水化处理について具体的に説明する。

水化处理は、水蒸気が豊富な環境で熱処理を行うか、沸騰した水中で処理することにより行うことができる。これにより、例えばイットリア(Y_2O_3)分子の周囲に数個の水分子を引きつけて結合し、安定した一つの分子集団にすることができる。このとき、水蒸気分圧、熱処理温度、熱処理時間などがパラメーターとなる。例えば、相対湿度が90%以上の環境で $100\sim 300^\circ\text{C}$ 程度の炉の中で、24時間程度、加熱処理を行うことにより安定した水酸化物を形成することができる。もし、相対湿度や熱処理温度が低い場合には、処理時間を長くすればよい。水化处理を効率的に行うためには、高温・高圧で処理することが好ましい。イットリア表面での水和反応は、基本的に室温程度でも長時間行えば十分に進行するので、上記条件以外でも、同じ最終状態を得ることができる。また、水化处理する際、純水を用いて水化处理するよりも、イオンを含む水(pH7より大きいアルカリ水)を用いて水化处理を施したほうが、疎水性がより優れたものとなる。

【0089】

なお、水化处理に限らず、例えば原料段階で水酸化物にする等、最終的に水酸化物が形成されれば、他の方法を採用してもよい。被膜を溶射法で製造する場合には、原料が高温にさらされるため、原料段階で水酸化物にすると水酸化物が酸化物に変化することが懸念されるが、この場合でも、高湿度環境下で溶射することにより水酸化物膜を形成することができる。このように、水化处理部を形成する代わりに、他の方法によって直接水酸化物を形成してもよい。

【0090】

このような水化处理部ないしは水酸化物層は、被膜82を、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とするためには、被膜82の表面部分に形成する必要がある。この場合の水化处理部ないしは水酸化物膜の厚さは $100\mu\text{m}$ 以上が好ましく、使用する場所に応じて最適な厚みに設定するのが良い。

【0091】

周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスを水化处理することにより緻密化も促進する。例えば、溶射により形成した Y_2O_3 膜について、水化处理前に図12Aに示すようなポーラスな状態であったものが、水化处理することにより、図12Bに示すように緻密化される。このように緻密化されることにより、上記効果の他、第1の実施形態のようなバリア効果も得られる。

【0092】

バリア効果のみを得る観点からは、水化处理により水酸化物とされた水化处理部82aは必ずしも表面にある必要はなく、被膜82の任意の位置に形成されていけばよい。他の方法で水酸化物にされた水酸化物層を形成する場合には、上述したような樹脂やゾルゲル法での封孔処理をすることが好ましい。この例においては、図13に示すように、第1の実施形態と同様、基材81と被膜82との間に、第1の実施形態と全く同様の陽極酸化被膜83を形成するようにしてもよい。また、第1の実施形態と同様、この陽極酸化被膜83を封孔処理することが好ましく、この封孔処理としては上述したのと同様の金属塩封孔などを適用することができる。

【0093】

次に、第2の例について説明する。

第2の例では、図14A、14Bに示すように、基材81の表面に、被膜84を形成し、被膜84を、第1のセラミックス層85と第2のセラミックス層86の2層構造とし、その少なくとも一方の少なくとも一部に水化处理部を形成するようにしている。図14Aの例では、表面側の第1のセラミックス層85に水化处理部85aを形成しており、図14Bでは、基材81側の第2のセラミックス層86に水化处理部86aを形成している。

【0094】

被膜84を構成する第1のセラミックス層85および第2のセラミックス層は、いずれも第1の例と同様、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスで構成されており、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましく、これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。なお、基材81としては、第1の例と全く同じものを用いることができる。

【0095】

これら第1および第2のセラミックス層85、86は、第1の例における被膜82と同様、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で

形成することもできる。

【0096】

水化处理部85a、86aは、第1の例における水化处理部82aと全く同様に形成することができる。図14Aに示すように、被膜84の表面に水化处理部がある場合には、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができ、図14Bに示すように、被膜84の内部に水化处理部がある場合には、バリア効果を有効に発揮させることができる。被膜84内部の水化处理部86aを形成するためには、基材81上に第2のセラミックス層86を製造した後、水化处理を行い、さらに第1のセラミックス層85を形成すればよい。水化处理部85a、86aの厚さは100 μ m以上とすることが好ましい。

【0097】

このように、基材81上に形成する被膜84を2層構造にすることにより、要求される特性に応じて、これら2層の材料および水化处理の位置を適宜設定することができ、極めて自由度の高い適用が可能となる。

【0098】

この例においても、図15に示すように、基材81と被膜84との間に、第1の例と全く同様の陽極酸化被膜83を形成するようにしてもよい。

【0099】

次に、第3の例について説明する。

第3例では、図16に示すように、基材81の表面に、被膜87を形成し、被膜87を、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層88と、セラミックスの溶射で形成された第2のセラミックス層89とを有し、第1セラミックス層88の表面部分に水化处理部88aが形成されている。

【0100】

第1のセラミックス層88の周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスとしては、周期律表第3a族に属する元素を含む酸化物であることが好ましく、これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。第1のセラミックする層88の膜厚は、100～300 μ mであることが好ましい。第1のセラミックス層88は、第1の例における被膜82と同様、溶射法、PVD法やCVD法等の薄膜形成技術によって好適に形成することができる。また、その他、浸漬法、あるいは塗布法などの方法で形成することもできる。

【0101】

第2セラミックス層89としては、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdの群から選択された少なくとも1種の元素を含むものが好適であり、具体的には、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスが好適である。第2のセラミックス層89の膜厚は、50～300 μm であることが好ましい。なお、基材81としては、第1の例と全く同じものを使用することができる。

【0102】

水化処理部88aは、第1の例における水化処理部82aと全く同様に形成することができる。このように、被膜87の表面に水化処理部が形成されているので、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができる。なお、水化処理部88aを第1のセラミックス層88の内部に形成してバリア効果を発揮させることもできる。水化処理部88aの厚さは100 μm 以上であることが好ましい。

【0103】

図17に示すように、第2のセラミックス層89に封孔処理部89aを形成することが好ましい。封孔処理部89aは、上述した第1の実施形態において説明したものと全く同様の樹脂封孔またはゾルゲル法による封孔により形成することができる。このように、封孔処理部89aを設けることにより、溶射被膜である第2のセラミックス層89の微細孔を通して侵入するガスまたは洗浄液を有効に阻止することができ、基材81を十分に保護することができる。なお、封孔処理部89aは第2のセラミックス層89の任意の位置に形成することができる。

【0104】

図16、図17に示すような構造にすることにより、耐食性に優れるとともに、第1のセラミックス層88の水化処理部88aによって、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができ、しかも第2のセラミックス層89のバリア効果により、基材81を有効に保護することができる。特に、図17の構造では、封孔処理部89aの存在により、バリア効果を一層高めることができる。

【0105】

なお、図18に示すように、第1のセラミックス層88と第2のセラミックス層89とを逆にしてもよい。この場合には、基材81側の第1のセラミック

ス層 88 の水化处理部 88 a にてバリア効果が有効に発揮されて基材 81 の保護効果を高めることができる。

【0106】

この例においても、図 19 に示すように、基材 81 と被膜 87 との間に、第 1 の例と全く同様の陽極酸化被膜 83 を形成するようにしてもよい。

【0107】

次に、第 3 の実施形態について説明する。

この実施形態に係るプラズマ処理容器内部材は、図 20 に示すように、周期律表第 3 a 族に属する元素を含むセラミックス焼結体 90 の表面に、水化处理部 91 が形成されている。水化处理部 91 は、第 2 の実施形態と全く同様に形成することができ、水化处理によって周期律表第 3 a 族に属する元素を含む水酸化物が形成される。

【0108】

このように水化处理部 91 が表面に形成されることにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができる。この場合の水化处理部 91 ないしは水酸化物膜の厚さは 100 μm 以上が好ましい。

【0109】

本実施形態においても、第 2 の実施形態と同様、周期律表第 3 a 族に属する元素を含むセラミックス、周期律表第 3 a 族に属する元素を含む酸化物であることが好ましい。これらの中では Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 が好適であり、特に、 Y_2O_3 が好ましい。

【0110】

なお、本発明は上記実施の形態に限定されることなく、種々変型可能である。例えば、上記実施の形態では、図 1 に示す、永久磁石を用いたマグネトロントタイプの平行平板型のプラズマエッチング装置のプラズマ処理容器内部材であるデポシールド 2 a、排気プレート 44、フォーカスリング 43、シャワーヘッド 3、載置台 4、静電チャック 42、さらに真空チャンバ 2 の内壁材に本発明を適用した場合を例に挙げて説明したが、本発明は、かかる構成の装置に限定されず、マグネトロンを用いない平行平板型のプラズマエッチング装置や、誘導結合型など他のプラズマエッチング処理装置、および、エッチング装置のみならず、アッシング処理や成膜処理などのエッチング以外の各種プラズマ処理を行う装置、さらには、半導体ウエハのみならず LCD 用ガラス基板に処理を施すプラズマ処理装置に用いるプラズマ処理容器内部材全てに適用可能である。

【0111】

本発明に係るプラズマ容器内部材は、特に基材上に形成する被膜を耐食性が高いセラミックスで構成し、バリアとして機能する部分を設けたので、腐食性の高い雰囲気によるプラズマによる処理に好適である。また、周期律表第3a族に属する元素を含むセラミックスに水化处理を施して水に対して安定な構造とするので、水分が問題となるプラズマ処理容器内部材として好適である。

【0112】

本発明によれば、基材と、溶射によって形成された被膜とを有する構造のプラズマ処理容器内部材において、バリアとして機能する種々の層を設けたので、基材表面が、プロセスガスまたは洗浄液に曝されないようにすることができ、溶射によって形成した被膜の剥がれを抑制することができる。

【0113】

また、本発明によれば、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスを水化处理することにより、または周期律表3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含む層または焼結体を構成することにより、水分を吸着しにくく、脱離しにくい構造とすることができるので、プラズマ処理時における水分の離脱が生じ難いプラズマ処理容器内部材を得ることができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項2】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が樹脂によって封孔処理されていることを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項3】

前記樹脂は、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項4】

前記セラミックスは、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする、請求項1に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項5】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜を構成するセラミックスは、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含み、その少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項6】

基材と、その表面にセラミックスの溶射によって形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分がゾルゲル法によって封孔処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項7】

前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行うことを特徴とする、請求項5に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項8】

前記セラミックスは、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種であることを特徴とする請求項5に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項9】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、B、Mg、Al、Si、Ca、Cr、Y、Zr、Ta、CeおよびNdからなる群から選択された元素を含むセラミックスからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項10】

前記バリアコート層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスで構成されていることを特徴とする、請求項9に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項11】

前記バリアコート層は、少なくともその一部が樹脂によって封孔処理された溶射被膜であることを特徴とする、請求項9に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項12】

前記樹脂は、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択されたものであることを特徴とする、請求項11に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項13】

前記バリアコート層は、少なくともその一部がゾルゲル法によって封孔処理された溶射被膜であることを特徴とする、請求項9に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項14】

前記封孔処理は、周期律表第3a族に属する元素から選択されたものを用いて行うことを特徴とする、請求項13に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項15】

前記主層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスで構成されていることを特徴とする請求項9に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項16】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、セラミックスの溶射によって形成された主層と、前記基材と前記主層との間に形成されたエンジニアリングプラスチックからなるバリアコート層とを有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項17】

前記エンジニアリングプラスチックは、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、PFA、PPS、POMの群から選択されるプラスチックであることを特徴とする、請求項16に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項18】

前記主層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスで構成されていることを特徴とする、請求項16に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項19】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなり、前記被膜の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項20】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第2セラミックス層とを有し、前記第1および第2のセラミックス層の少なくとも一方の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項21】

前記被膜は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする、請求項19に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項22】

前記被膜を構成するセラミックスは、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることを特徴とする請求項19に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項23】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックスからなる第1セラミックス層と、セラミックスの溶射で形成された第2のセラミックス層とを有し、前記第1セラミックス層の少なくとも一部分が蒸気または高温水によって水処理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項24】

前記第1セラミックス層は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする請求項23に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 25】

前記第1セラミックス層を構成するセラミックスは、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたものであることを特徴とする請求項23に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 26】

前記第2セラミックス層は、 B_4C 、 MgO 、 Al_2O_3 、 SiC 、 Si_3N_4 、 SiO_2 、 CaF_2 、 Cr_2O_3 、 Y_2O_3 、 YF_3 、 ZrO_2 、 TaO_2 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 CeF_3 および Nd_2O_3 からなる群から選択された少なくとも1種のセラミックスで構成されていることを特徴とする請求項23に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 27】

基材と、その表面に形成された被膜とを有するプラズマ処理容器内部材であって、

前記被膜は、周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物からなる水酸化物層を有することを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項 28】

前記水酸化物層は、溶射によって形成された溶射被膜、または薄膜形成技術で形成された薄膜であることを特徴とする、請求項27に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 29】

前記水酸化物層を構成する水酸化物は、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることを特徴とする、請求項27に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 30】

前記水酸化物層は少なくともその一部が封孔処理されていることを特徴とする請求項27に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 31】

前記基材と前記被膜との間に、陽極酸化被膜を有することを特徴とする、請求項1、5、9、16、19、23、27のうちいずれかに記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 32】

前記陽極酸化被膜は、金属塩水溶液により封孔処理されていることを特徴とする、請求項31に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項 33】

前記陽極酸化被膜は、SI、PTFE、PI、PAI、PEI、PBI、およびPFAからなる群から選択された樹脂により封孔処理されていることを特徴とする請求項31に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項34】

周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含むセラミックス焼結体からなり、その少なくとも一部が蒸気または高温水によって水化处理されていることを特徴とする、プラズマ処理容器内部材。

【請求項35】

前記セラミックス焼結体は、 Y_2O_3 、 CeO_2 、 Ce_2O_3 、 Nd_2O_3 から選択されたセラミックスを水化处理したものであることを特徴とする請求項33に記載のプラズマ処理容器内部材。

【請求項36】

周期律表第3a族に属する少なくとも1種の元素を含む水酸化物を含むセラミックス焼結体からなることを特徴とするプラズマ処理容器内部材。

【請求項37】

前記セラミックス焼結体に含まれる水酸化物は、 $Y(OH)_3$ 、 $Ce(OH)_3$ 、 $Nd(OH)_3$ から選択されたものであることを特徴とする、請求項36に記載のプラズマ処理容器内部材。

【書類名】要約書

【要約】

【課題】 トップコート層として形成した溶射被膜の剥がれを抑制することができるプラズマ処理容器内部材を提供すること。

【解決手段】 基材 7 1 と溶射被膜 7 2 との間に、ハロゲン元素を含むプロセスガスに対して耐腐食性に優れる材料からなるバリアコート層 7 3 を形成し、このバリアコート層 7 3 に樹脂またはゾルゲル法で封孔処理する。

【選択図】 図 2